

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 septembre 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/68043 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/13

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00745

(22) Date de dépôt international : 13 mars 2001 (13.03.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/03250 14 mars 2000 (14.03.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : VIDAL,
Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris
(FR). TERRANOVA, Eric [FR/FR]; 102, avenue de la
Bastide, F-06520 Magagnosc (FR). SABELLE, Stéphane
[FR/FR]; 5, rue de la Harpe, F-75005 Paris (FR).

(74) Mandataire : FEVRIER, Murielle; L'Oréal/D.P.I., 6, rue
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 01/68043 A2

(54) Title: DYEING COMPOSITIONS FOR KERATINOUS FIBRES CONTAINING PARAPHENYLENEDIAMINE DERIVA-
TIVES WITH PYRROLIDINYL GROUP

(54) Titre : COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DERIVES DE PARA-
PHENYLENEDIAMINE A GROUPEMENT PYRROLIDINYLE

(57) Abstract: The invention concerns novel dyeing compositions for keratinous fibres comprising at least a paraphenylenediamine
derivative with pyrrolidinyl group as oxidation base, a dyeing method and a dyeing kit using said composition.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant
au moins un dérivé de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle à titre de base d'oxydation, un procédé de teinture et un
kit de teinture mettant en oeuvre cette composition.

Dans le domaine de la coloration capillaire, la paraphénylènediamine et la paratoluylènediamine sont des bases d'oxydation largement utilisées. Elles permettent d'obtenir avec des coupleurs d'oxydation des nuances variées.

5 Cependant, il existe un besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation, encore appelées développeurs, présentant un meilleur profil toxicologique que la paraphénylènediamine ou la paratoluylènediamine, tout en permettant de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité vis à vis des agents extérieurs.

10

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet GB 2 239 265, d'utiliser de la 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine ou bien encore de la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine comme des remplaçants potentiels de la paraphénylènediamine et de paratoluylènediamine. Il en est de même pour les 2-(hydroxyalcoxy) paraphénylènediamines, (voir notamment le brevet US 5 538 516).

15

Cependant, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et la 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine présentent néanmoins l'inconvénient de conduire à une variété de nuances plus limitée et de conférer moins d'intensité de couleur, moins d'uniformité aux cheveux que la paraphénylènediamine ou la paratoluylènediamine. Il en est de même pour les 2-(hydroxyalcoxy) paraphénylènediamines qui confèrent aux cheveux une couleur qui évolue et change au cours du temps.

20

Par ailleurs, il est connu dans la littérature, voir R.L. Bent et coll. , J.A.C.S. 73, 3100, 1951, que les dérivés de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle non aromatique à 6 ou 7 chaînons carbonés ou hétérocycliques sont moins oxydables que les dérivés de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est substitué par deux substituants dissymétriques, qui sont eux-mêmes moins oxydables que les dérivés de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est substitué par deux substituants symétriques.

25

30

Il est également mentionné dans le même article que le dérivé de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle non aromatique à 5 chaînons carboné est plus oxydable que chacun des dérivés cités ci dessus. Cette classe particulière de dérivés N-pyrrolidinique de paraphénylènediamine permet donc d'obtenir des réactions de condensation cinétiquement accélérées avec des coupleurs en milieu basique et oxydant par rapport aux dérivés de paraphénylènediamine cités ci-dessus.

35

cette demande de brevet japonais que les dérivés préférés, à savoir la N-(3-isopropoxy-4-aminophényl)-2,5-diéthyl pyrrolidine, la N-(3-méthyl-4-aminophényl)-3-(2-hydroxyéthoxy) pyrrolidine et la N-(3-méthyl-4-aminophényl)-2-méthyl-4-hydroxypyrrolidine se comportent comme des bases d'oxydation équivalentes aux dérivés de 4-aminoaniline dont l'atome d'azote est compris dans un cycle à 6 chaînons pipéridinique fonctionnalisé.

Cependant, il est connu que lorsque l'un des atomes d'azote des dérivés de paraphénylènediamine est compris dans un cycle à 6 chaînons, l'énergie d'activation pour conduire à la forme oxydée quinone-imine correspondante est parmi des plus élevée en série paraphénylènediamine N,N-disubstituées. Cette donnée a pour conséquence que les réactions de condensation avec des coupleurs sont moins efficaces et confèrent aux cheveux des propriétés de coloration insuffisante en terme d'intensité et d'uniformité de la couleur obtenue, comparativement à celles obtenues avec la paraphénylènediamine ou la paratoluylènediamine.

Il en résulte que les solutions proposées dans la demande de brevet JP 11158048, au travers des dérivés de paraphénylènediamine ayant un atome d'azote compris dans un cycle pyrrolidinique fonctionnalisé, ne permettent pas de conférer des résultats tinctoriaux sur cheveux, équivalents à ceux obtenus avec la paraphénylènediamine ou la paratoluylènediamine.

Il est donc clair qu'il existe un réel besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation présentant à la fois un bon profil toxicologique et des propriétés telles que les compositions les contenant permettent de conférer aux cheveux des colorations présentant d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur (c'est à dire une faible sélectivité), et de ténacité vis à vis des différentes agressions extérieures que peuvent subir les cheveux.

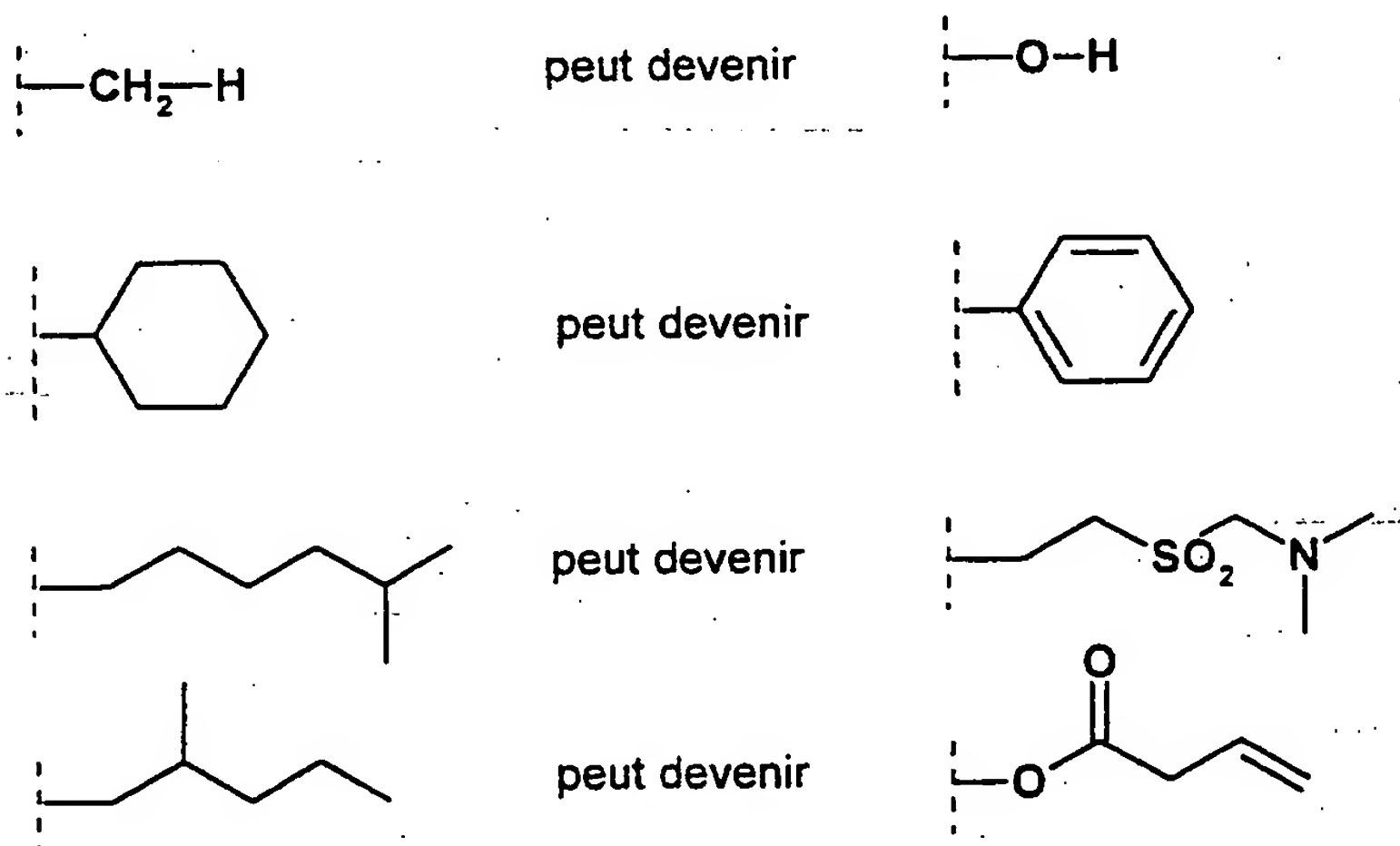
Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que certains dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I) définie ci-après, non seulement conviennent pour une utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, mais en outre qu'ils conduisent à des colorations particulièrement puissantes et peu sélectives. Ils permettent de plus d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et peu sélectives, et présentent en outre d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention permettent de plus d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs.

Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué que un ou plusieurs des atomes de carbone du radical R₁ peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO₂, et/ou que ledit radical R₁ peut contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



En particulier, R₁ peut être choisi parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, les groupes alcoxy, alcoxyalkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle, aminoalkyle, carboxyalkyle, hydroxyaminoalkyle, hydroxyalcoxy. Parmi ces substituants, R₁ peut notamment représenter un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, ou 3-hydroxyéthoxy. Parmi ces substituants, R₁ représente de préférence un atome d'hydrogène, un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, ou 2-hydroxyéthoxy.

Les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I), ainsi que leurs procédés de synthèse sont connus, voir notamment la demande de brevet DE 4 241 532 (AGFA).

- 5 Le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement pyrrolidinyle de formule (I) conforme à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.
- 10 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le
- 15 le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

- Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et
- 20 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

- Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée
- 25 au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

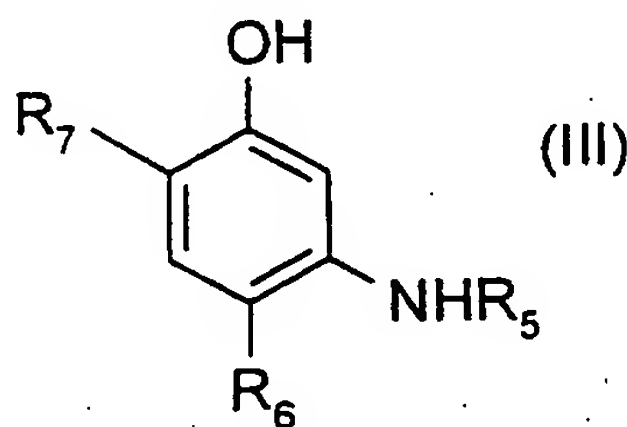
- Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide
- 30 lactique, les acides sulfoniques.

Selon un mode de réalisation particulier, les agents alcalinisants sont choisis parmi les alcanolamines, les diaminoalcanes ou l'ammoniaque.

- Au sens de la présente invention, on entend par alcanolamine, tout composé hydrocarboné
- 35 comportant de 2 à 100 atomes de carbone, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié et comportant (i) au moins une fonction amine éventuellement substituée par un ou deux substituants qui sont de préférence alkyle en C₁-C₄ ou alkyle en C₁-C₄ substitué comme

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les
 5 méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphtols et les coupleurs hétérocycliques tels que les pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazoles, les pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazoles, les pyrazol-5-ones, les pyridines, les indoles, les indolines, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles et les quinolines.

10 Selon un mode de réalisation particulier, le ou les coupleurs sont choisis parmi les coupleurs hétérocycliques, les métadiphénols substitués, les métaphénylènediamines substituées, les naphtols et naphtols acylés, et les métaaminophénols de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15

dans laquelle :

- R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄.
- R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou un
 20 atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.
- R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, monohydroxyalcoxy en C₁-C₄, ou polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄.

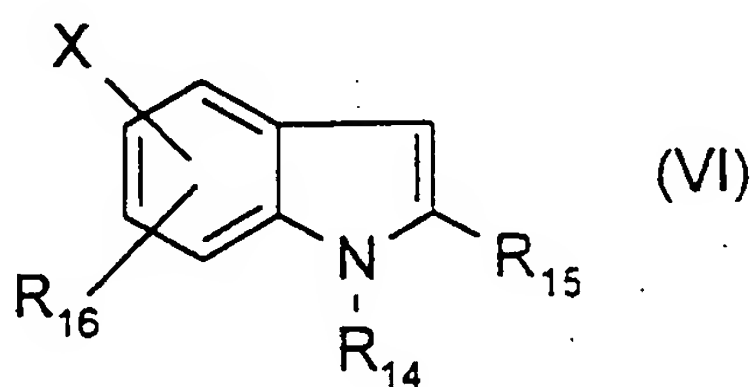
25 Parmi les méta-diphénols substitués utilisables à titre de coupleurs dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on utilisera de préférence les composés de formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

diaminophénoxyalkoxy : étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{10} à R_{13} est différent d'un atome d'hydrogène.

Parmi les méta-phénylènediamines substituées de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 3,5-diamino-1-éthyl-2-méthoxybenzène, le 3,5-diamino 2-méthoxy-1-méthyl-benzène, le 2,4-diamino-1-éthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le bis-(2,4-diaminophénoxy) méthane, le 1-(β -aminoéthoxy) 2,4-diamino benzène, le 2-amino 1-(β -hydroxyéthoxy) 4-méthylamino benzène, le 2,4-diamino-1-éthoxy-5-méthyl-benzène, le 2,4-diamino-5-(β -hydroxyéthoxy) 1-méthylbenzène, le 2,4-diamino 1-(β,γ -dihydroxypropyloxy) benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl) amino 1-méthoxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les coupleurs hétérocycliques utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés indoliques utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut particulièrement citer les composés de formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



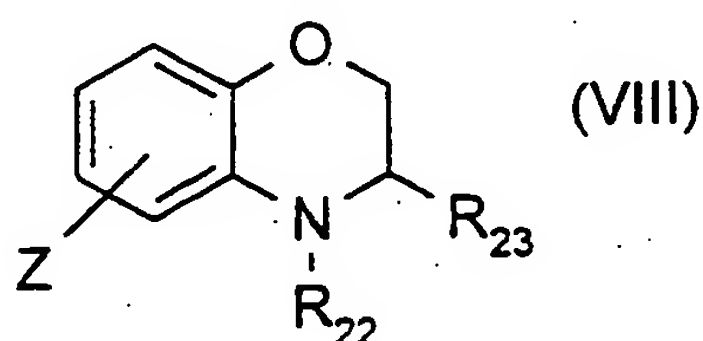
dans laquelle :

- R₂₀ représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,
- R₂₁ représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en C₁-C₄ sous réserve que :
 - lorsque R₂₀ désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,
 - 5 - lorsque R₂₀ occupe la position 4, alors R₂₁ occupe la position 7,
 - lorsque R₂₀ occupe la position 5, alors R₂₁ occupe la position 6.

Parmi les dérivés de benzimidazole de formule (VII) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le
10 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-
15 diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de benzomorpholine utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (VIII) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

20



dans laquelle :

R₂₂ et R₂₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

25 Z représente un radical hydroxyle ou amino.

Parmi les dérivés de benzomorpholine de formule (VIII) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la 6-amino 1,4-benzomorpholine, et leurs sels d'addition avec un
30 acide.

- le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
 - le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
 - le 3,6-diméthyl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
 - le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
 - 5 - le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrrolo-azoliques utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les
10 composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : US 5 256 526, EP-A-0 557 851, EP-A-0 578 248, EP-A-0 518 238, EP-A-0 456 226, EP-A-0 488 909, EP-A-0 488 248, et dans les publications suivantes :

- D.R. Liljegren Ber. 1964, 3436 ;
- E.J. Browne. J.C.S., 1962, 5149 ;
- 15 - P. Magnus. J.A.C.S., 1990, 112, 2465 ;
- P. Magnus. J.A.C.S., 1987, 109, 2711 ;
- Angew. Chem. 1960, 72, 956 ; et
- Rec. Trav. Chim. 1961, 80, 1075 ; dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

20

A titre de dérivés pyrrolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- 25 et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés imidazolo-azoliques utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : US 5,441,863 ; JP
30 62-279 337 ; JP 06-236 011 et JP 07-092 632, dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés imidazolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

Parmi les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet JP 07 325 375 dont l'enseignement fait partie intégrante de la présente demande.

5

Parmi les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet JP 07 244 361 et dans J. Heterocycl. Chem. 16, 13, (1979).

10

Parmi les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques et S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les documents suivants :

15

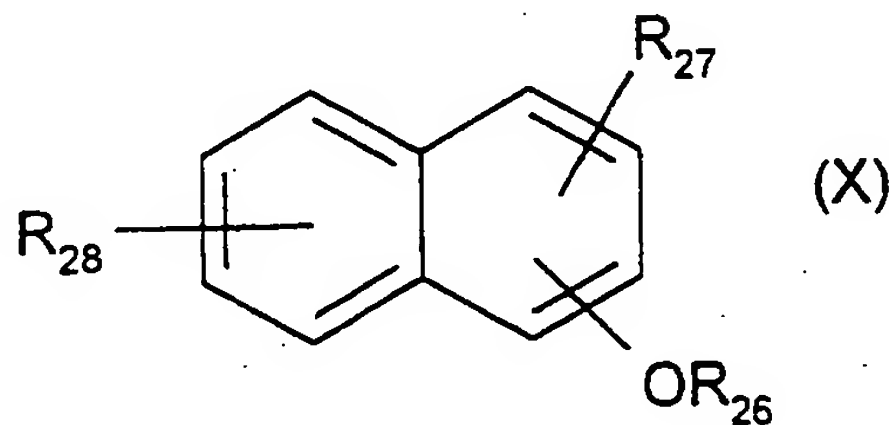
- JP 07.098489 ;
- Khim. Geterotsilk. Soedin, 1967, p. 93 ;
- J. Prakt. Chem., 318, 1976, p. 12 ;
- Indian J. Heterocycl. Chem. 1995, 5 (2), p. 135 ;
- Acta. Pol. Pharm. 1995, 52 (5), 415 ;

20

- Heterocycl. Commun. 1995, 1 (4), 297 ;
- Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), 1994, 327 (12), 825.

25

Parmi les naphtols et naphtols acylés utilisables à titre de coupleurs dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on utilisera de préférence les composés de formule (X) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

dans laquelle :

- R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un ou plusieurs groupements azotés, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 5 - R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un ou plusieurs groupements azotés ;
- R₇ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄,
10 hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₈ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) utilisables à titre de base d'oxydation additionnelle dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus
15 particulièrement citer la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl
20 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl
25 paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

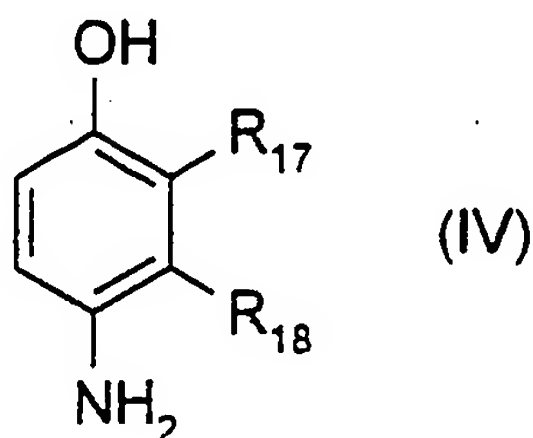
30 Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl

étant entendu que les bases doubles de formule (III) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

- 5 Parmi les groupements azotés présents dans la base double de formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.
- 10 Parmi les bases doubles de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl)
- 15 tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi ces bases doubles de formule (III), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)
- 20 N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- Parmi les para-aminophénols substitués utilisables à titre de seconde base d'oxydation
- 25 dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les para-aminophénols substitués de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- 30 dans laquelle :

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 6-hydroxy 2,4,5-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs sels d'addition avec un acide, et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

20

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino

30

Blue 1, Disperse Violet 8, Disperse Blue 3, Disperse Red 11, Acid Blue 62, Disperse Blue 7, Basic Blue 22, Disperse Violet 15, Basic Blue 99, ainsi que les composés :

-1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone,

-1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone,

5 -1-aminopropylaminoanthraquinone,

-5-β-hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone,

-2-aminoéthylaminoanthraquinone,

-1,4-bis-(β,γ-dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

10 Parmi les colorants directs synthétiques aziniques, on peut citer les suivants : Basic Blue 17, Basic Red 2.

Parmi les colorants directs synthétiques triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les suivants : Basic Green 1, Acid blue 9, Basic Violet 3, Basic Violet 14,

15 Basic Blue 7, Acid Violet 49, Basic Blue 26, Acid Blue 7.

Parmi les colorants directs synthétiques indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les suivants :

-2-β-hydroxyéthylamino-5-[bis-(β-4'-hydroxyéthyl)-amino]-anilino-1,4-benzoquinone

20 -2-β-hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)-anilino-1,4-benzoquinone

-3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)-phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine

-3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

-3-[4'-N-(éthyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone

imine.

25

Par colorant naturel, on entend au sens de l'invention, les composés qui existent dans la nature qu'ils aient été obtenus par extraction ou reproduits via la chimie. Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone,

l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le

30 protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On

peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

nitrile, ester, acyle, amide ou $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{13}-\text{D}$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{13}-\text{D}$ où R_{13} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A_1 et B_1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à
5 ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester.

A_1 , R_5 et R_7 peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A_1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène
10 linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_1 peut également désigner un groupement -
(CH_2) $_n$ -CO-T-OC-(CH_2) $_n$ - dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et T désigne :

a) un reste de glycol de formule : $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

15 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique, ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

20 b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

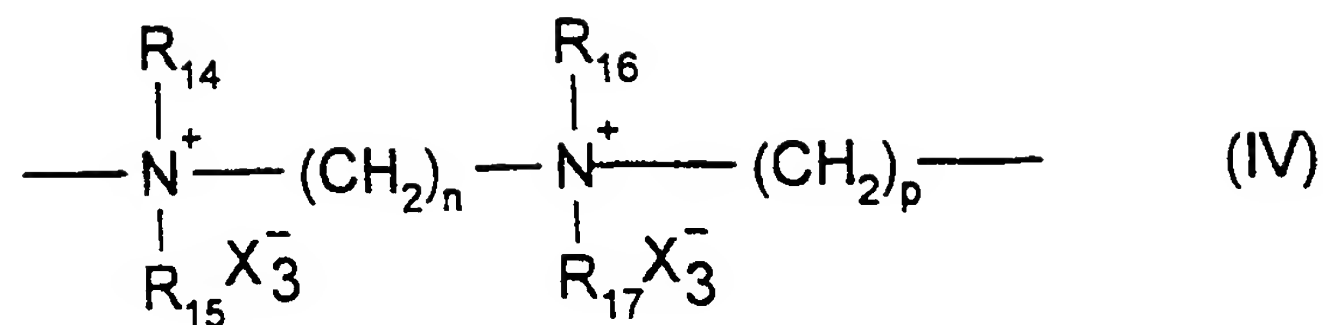
c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

d) un groupement uréylène de formule : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$;

25 X_1^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique et de préférence le chlore ou le brome ;

-Structure (III)



dans laquelle R_{14} , R_{15} , R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X_3^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

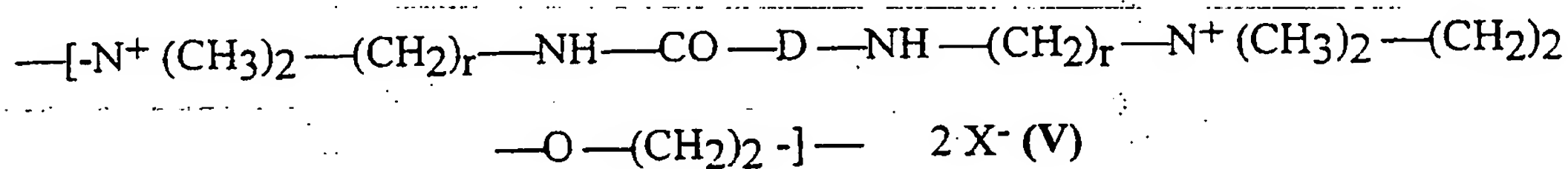
Plus particulièrement, on préfère encore utiliser le polymère à motifs de structure (IV) dans laquelle R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} désignent le radical méthyle, n et p sont respectivement égaux à 6 et 3 et X_3^- est égal à Cl^- ; ce polymère a pour nom INCI : HEXADIMETHRINE CHLORIDE.

10

Les polymères cationiques à motifs récurrents de structure (III) sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324 et peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. N° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282.

Parmi ces polymères, on préfère selon l'invention utiliser plus particulièrement ceux constitués de motifs récurrents répondant à la structure (V) suivante:

15



20

dans laquelle r désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $\text{---} (\text{CH}_2)_q \text{---CO---}$ dans lequel q désigne un nombre égal à 4 ou à 7, et X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, et de préférence de masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 inférieure à 100000.

25

Parmi les polymères cationiques de structure (V), on préfère plus particulièrement encore ceux pour lesquels :

a) D représente un groupement $\text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---CO---}$, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 (RMN¹³C) étant d'environ 5600; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AD1,

été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

- 5 (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, 10 les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique peut être également 15 un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

- 20 (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

25 c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon 30 l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertiooctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

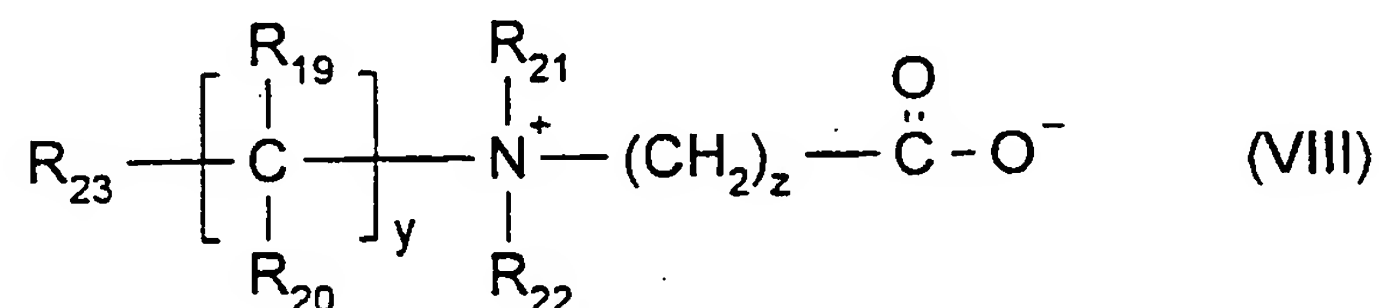
c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-}$ dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

15

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

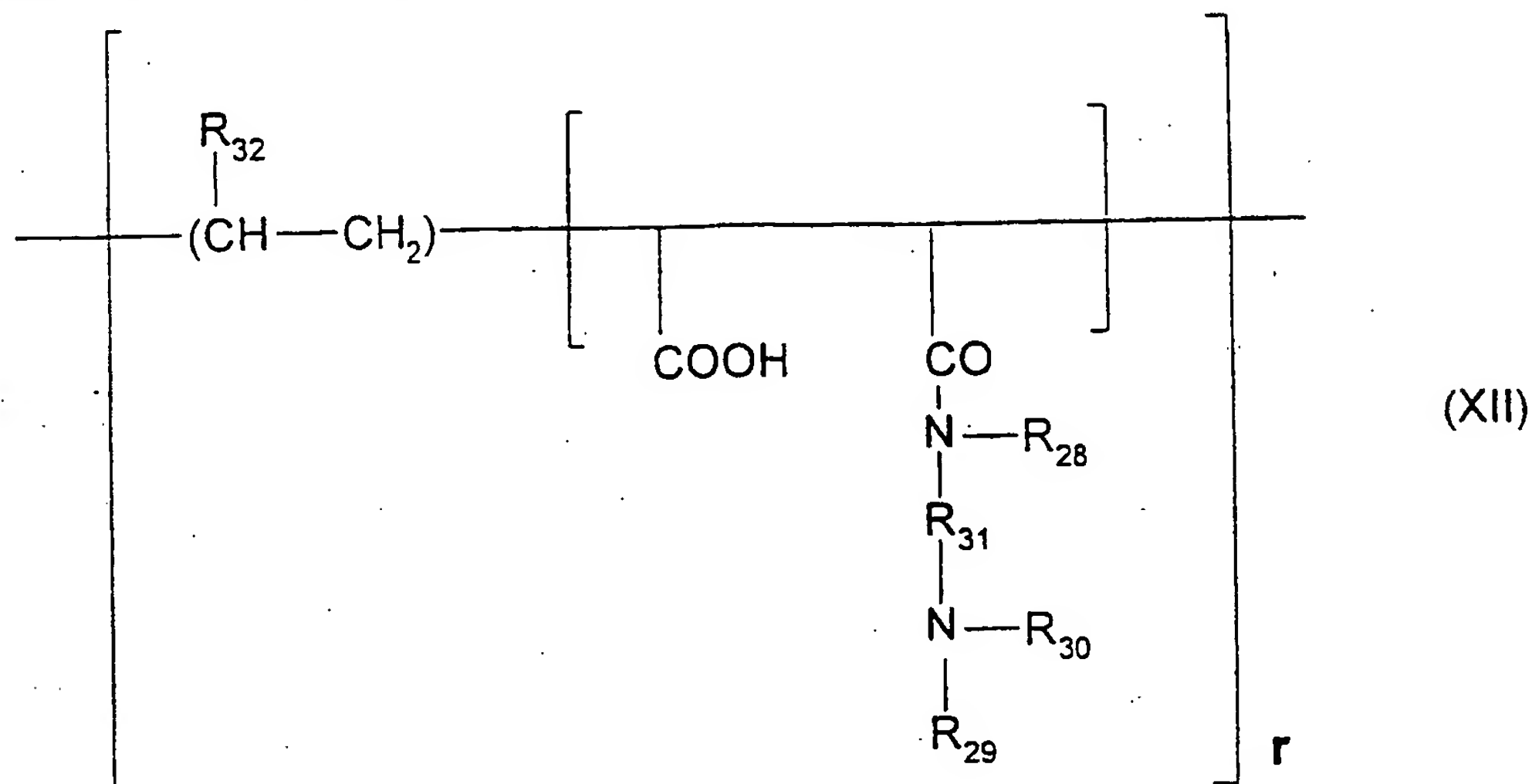


dans laquelle R_{23} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{19} et R_{20} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{21} et R_{22} ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

25

(7) Les polymères répondant à la formule générale (XII) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



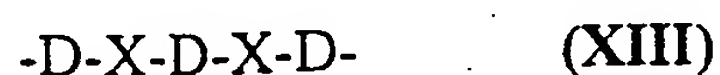
dans laquelle R_{32} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{28} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{29} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{30} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-\text{R}_{31}-\text{N}(\text{R}_{29})_2$, R_{31} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{29} ayant les significations mentionnées ci-dessus,

ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

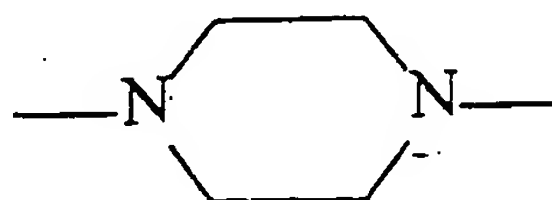
r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type $-\text{D}-\text{X}-\text{D}-\text{X}-$ choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical



Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

- 5 Les polymères différents des précédents qui sont amphiphiles et comportent au moins une chaîne grasse utiles dans la présente intention sont également appelés polymères associatifs; ils peuvent être de type non ionique, anionique, ou cationique.

10 Parmi les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et de type anionique, on peut citer :

- (I) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci; et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (XV) suivante :



- dans laquelle R' désigne H ou CH₃, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (XV) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C₁₈).

- 25 Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

- Parmi ces polymères anioniques à chaîne grasse, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (XV), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool

(ii) un ester de formule (XVI) décrite ci-dessus et dans laquelle R_2 désigne H ou CH_3 ,
 R_3 désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,

(iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

5 Parmi ce type de polymères anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10} - C_{30} (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique
10 (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10} - C_{30} (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations
15 commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX.

-**(III)** les terpolymères d'anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} / maléate d'alkyle tel
20 que le produit (copolymère anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} /maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

-**(IV)** les terpolymères acryliques comprenant :

(a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β -
25 monoéthylénique,

(b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),

(c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de
30 réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,

tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

5

-(4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

10

-(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

15

-(6) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX proposés par la société SUD-CHEMIE.

20

-(7) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

25

De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile. les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

30

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,

5 - les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle
10 désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en C₈-C₃₀, les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM,
15 CRODACEL QL (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société CRODA.

Les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent par exemple des groupements hydrophobes du type stéareth 20 (alcool stéarylique
20 polyoxyéthyléné(20)).

Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les polymères 8781-121B ou 9492-103 proposés par la société NATIONAL STARCH.

Dans la composition de teinture d'oxydation selon l'invention, parmi les polymères
25 amphiphiles à chaîne grasse, on préfère utiliser un polymère amphiphile de type non ionique ou cationique comportant au moins une chaîne grasse.

Selon l'invention, le ou les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse peuvent représenter environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition. De
30 préférence, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

5

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

15

Enfin l'invention a également pour objet le produit coloré résultant de l'oxydation d'au moins un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus en présence d'au moins agent oxydant tel que défini précédemment et éventuellement en présence d'au moins un coupleur et/ou d'au moins une base d'oxydation additionnelle.

20

Ces produits colorés peuvent notamment se présenter sous la forme de pigments et être utilisés à titre de colorant direct pour la teinture directe des cheveux ou bien encore être incorporés dans des produits cosmétiques tels que par exemple dans des produits de maquillage.

25

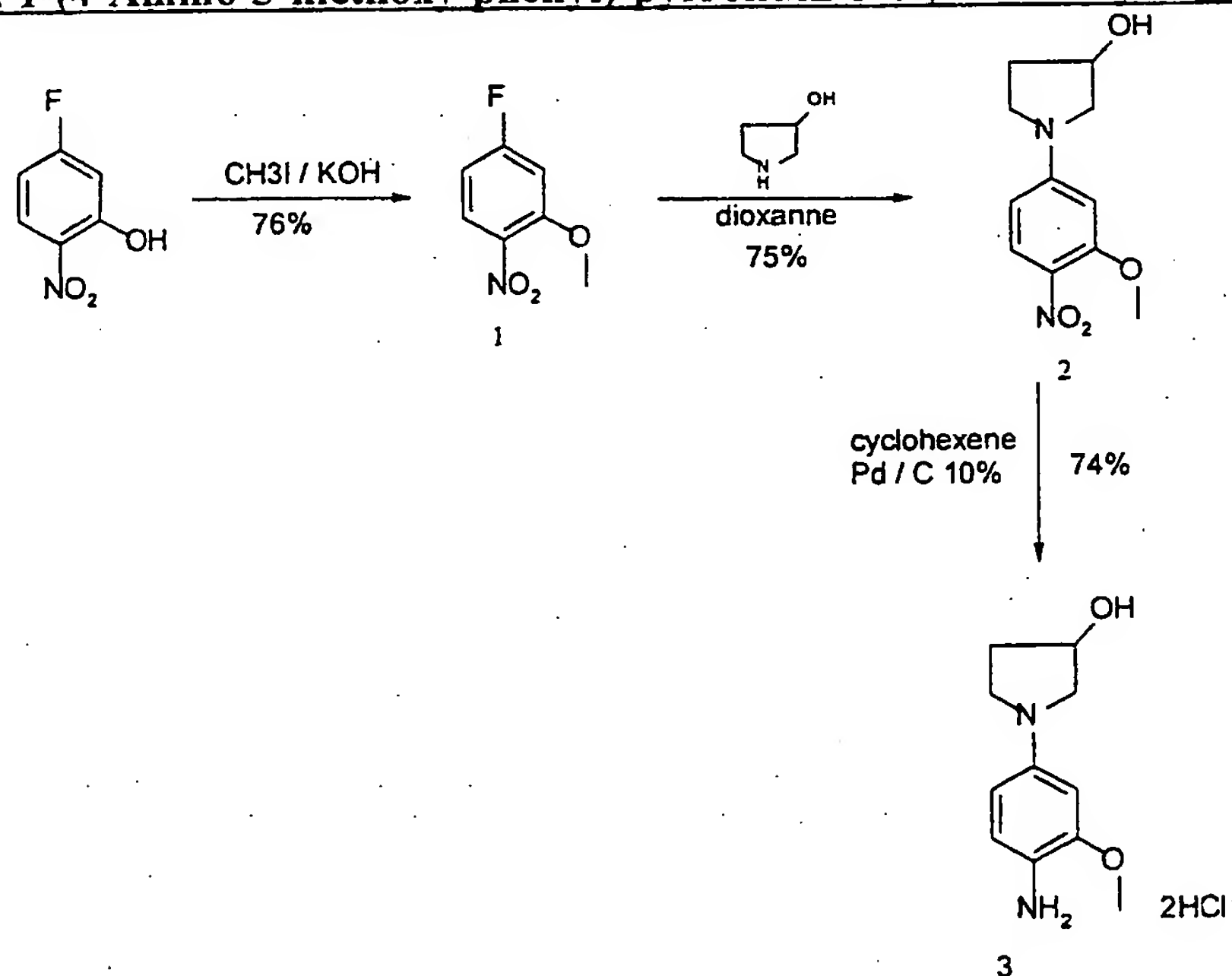
Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

Dans un réacteur à hydrogéner en inox, on dissout partiellement 16 g de 1-(3-Methyl-4-nitro-phenyl)-pyrrolidin-3-ylamine 2 (72,3 mmol) dans 320 ml d'éthanol à 96. On ajoute 4 g de Pd/C à 5 % (50% humide), on ferme le réacteur et le purge à l'azote 3 fois sous agitation (1600 tour/min). On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de 5-6 bars à température ambiante. La température monte jusqu'à 35°C puis, au bout d'1h redescend à 27°C. Le réacteur est alors purgé à l'azote et le milieu réactionnel est filtré sous atmosphère d'azote et le filtrat est récupéré immédiatement dans une solution contenant 27 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 200 ml d'isopropanol. Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le solide est filtré, lavé à l'isopropanol puis à l'éther éthylique et séché sous vide en présence de potasse. On obtient ainsi 15 g (78%) de (4-Amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ylamine, dichlorhydrate (3) sous forme d'un solide blanc. Les spectre 1 H-RMN et le spectre de masse sont conformes aux spectres du produit (3).

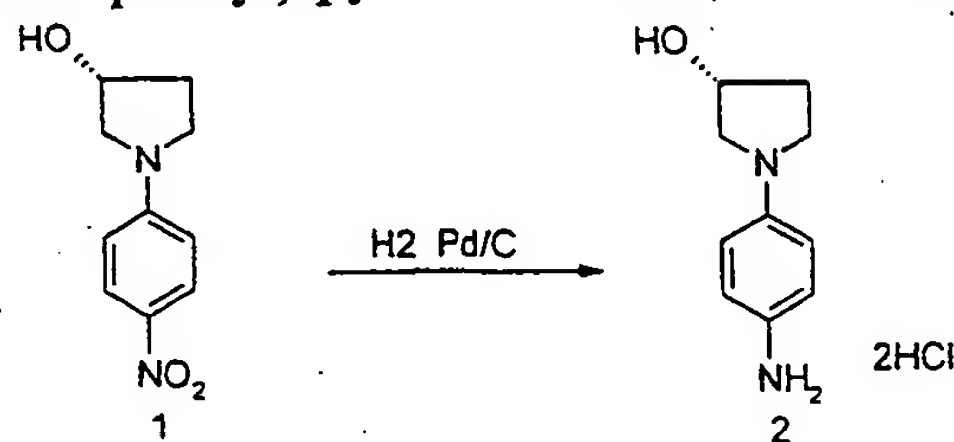
15 ■ Analyse élémentaire (PM = 264.198 ; C₁₁H₁₇N₃.2HCl)

	% C	% H	% N	% Cl
<u>Théorie</u>	50.01	7.25	15.9	26.84
<u>Trouvé</u>	48.29	7.84	14.23	24.37

Exemple 2 : 1-(4-Amino-3-méthoxy-phenyl)-pyrrolidin-3-ol, dichlorhydrate (3)



Example 3: (R)-1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-ol, dichlorhydrate (2)



5 synthèse du (R)1-(4-Amino-phéyl)-pyrrolidin-3-ol . dichlorhydrate (2):

Dans un hydrogénateur en inox de 200 ml tout équipé, on introduit sous un léger courant d'azote 5 g (24 mmoles) de (R) 1-(4-Nitro-phényl)-pyrrolidin-3-ol 1 et 1 g de Palladium sur charbon. On verse ensuite 50ml d'éthanol puis on agite à 1500 tr/mn en purgeant trois fois à l'azote et une fois à l'hydrogène. On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de 5,5 bars. On laisse se développer l'exotherme jusqu'à 55°C. Après une heure et trente minutes, la température est redescendue à 31°C. Le mélange est purgé sous azote puis filtré sur filtre clos sous une pression d'azote de 2 bars. Le filtrat est récupéré dans un mélange glacé de 7 ml d'acide chlorhydrique concentré et de 21 ml d'isopropanol. Le mélange partiellement cristallisé est transféré dans un ballon avec 20ml d'isopropanol supplémentaire pour y être ensuite évaporé sous pression réduite. En fin de concentration, le produit cristallise abondamment. On ajoute ensuite 40ml d'isopropanol puis on laisse sous agitation la nuit sous un léger balayage d'azote. Le mélange est alors filtré, essoré, lavé avec 20 ml d'isopropanol et séché sous vide poussé (~10 mmHg) à la température de 40°C. On obtient ainsi 4,3 g (71%) de (R)1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-ol , dichlorhydrate (2). Les spectres 1 H-RMN et de masse sont conformes aux spectres du produit (3).

	% C	% H	% N	% O	% Cl
<u>Théorie</u>	47.82	6.82	11.15	6.37	28.23
Trouvé	47.27	6.40	11.06	6.99	27.95

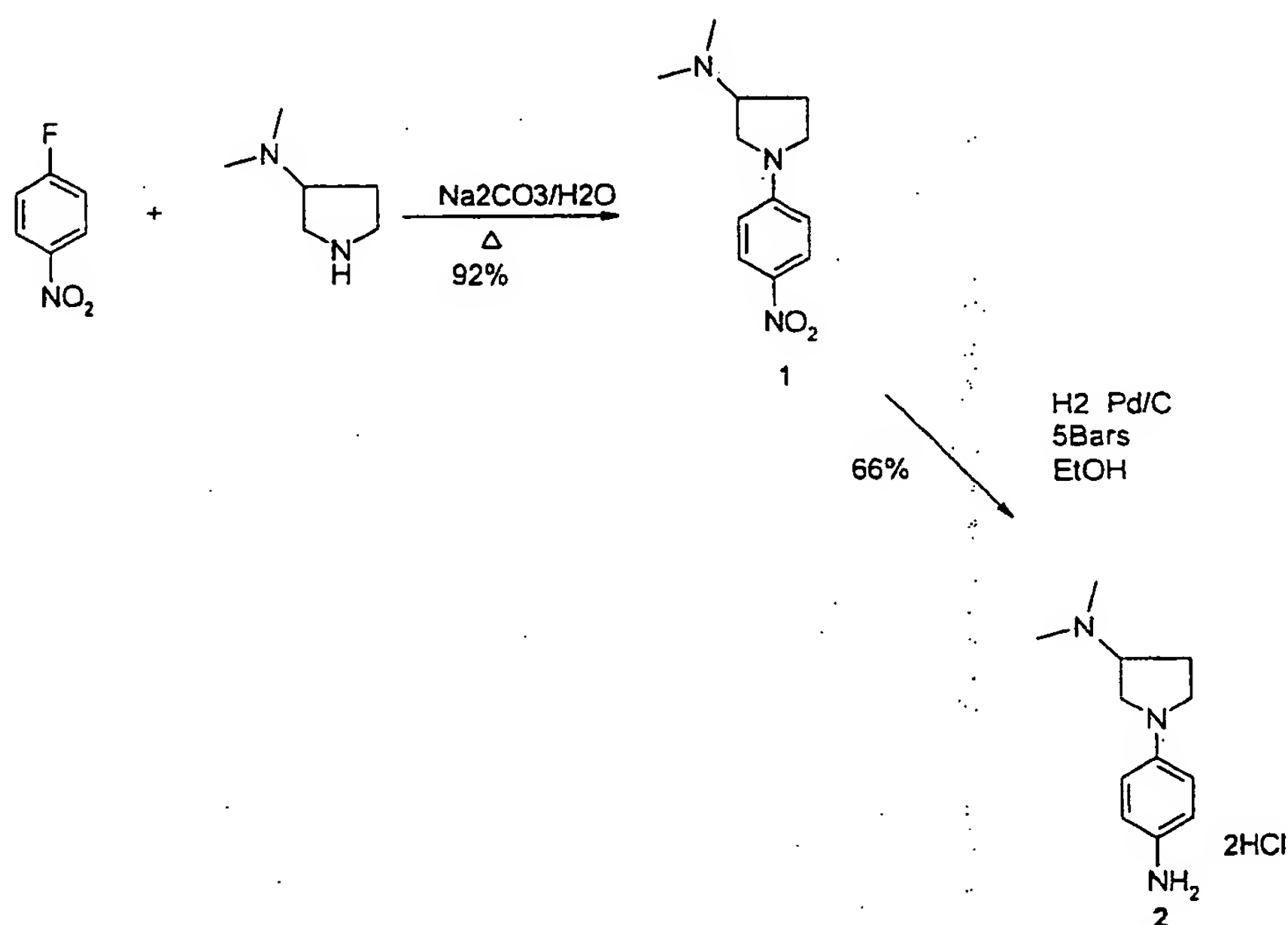
Exemple 4 : N-[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-acetamide, dichlorhydrate (2)

- Analyse élémentaire (PM = 292.208 ; C₁₂H₁₇N₃O.2HCl)

	% C	% H	% N	% O	% Cl
<u>Théorie</u>	49.33	6.55	14.38	5.48	24.27
<u>Trouvé</u>	48.35	6.62	14.19	7.17	20.52

5

Exemple 5 : [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-amine, dichlorhydrate (2)



synthèse du Diméthyl-[1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-amine (1) :

- 10 A une solution de 250 ml d'eau contenant 29,3 g de N,N diméthylaminopyrrolidine (257 mmole) et 36,23 g de 4-fluoro nitrobenzène (257 mmole), on ajoute 32,38 g de carbonate de potassium (308 mmole) puis on chauffe au reflux pendant 3h. Le milieu réactionnel se solubilise puis un produit précipite. On filtre, on lave à l'eau. On sèche dans une étuve à vide à 40°C sur P₂O₅. On obtient ainsi 55,9 g (92%) de Diméthyl-[1-(4-nitro-phényl)-
- 15 pyrrolidin-3-yl]-amine (1), sous forme d'un solide jaune.

synthèse du [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-amine, dichlorhydrate (2) :

- Dans un réacteur à hydrogèner en inox, on ajoute 50 g Diméthyl-[1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-amine 1_ (212 mmol) dans 500 ml d'éthanol absolu. On ajoute 10 g de
- 20 Pd/C à 5 % (50% humide), on ferme le réacteur et le purge à l'azote 3 fois sous agitation (1600 tour/min). On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de 5-6 bars à température ambiante. La température monte jusqu'à 35°C puis, au bout d'1h redescend à

synthèse du 1-(4-Nitro-phényl)-pyrrolidin-3-ylamine (2) :

Dans un tricol de 2 l, on introduit en suspension 100 g (0,4 mole) de N-[1-(4-Nitro-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-acétamide (1) dans une solution contenant 300 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 660 ml d'eau. Le milieu réactionnel est chauffé à 90°C pendant 7h45. Après refroidissement, le milieu est neutralisé doucement avec 300 ml de soude aqueuse à 35% (pH=8 environ). Le solide résultant est ensuite filtré puis lavé à l'eau (jusqu'à la neutralité des eaux de lavage). Le produit est ensuite séché sous vide sur P₂O₅. On obtient ainsi 74 g (89%) de 1-(4-Nitro-phényl)-pyrrolidin-3-ylamine (2) sous forme d'un solide jaune.

synthèse du 1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-ylamine, dichlorhydrate (3) :

Dans un réacteur à hydrogène en inox, on ajoute 72 g de 1-(4-Nitro-phényl)-pyrrolidin-3-ylamine (2) (347 mmol) dans 600 ml de méthanol. On ajoute 15 g de Pd/C à 5 % (50% humide), on ferme le réacteur et le purge à l'azote 3 fois sous agitation (1600 tour/min). On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de 5 bars à température ambiante. La température monte jusqu'à 52°C puis est redescendue à 38°C au bout de 2h50. Le réacteur est alors purgé à l'azote et le milieu réactionnel est filtré sous atmosphère d'azote et le filtrat est récupéré immédiatement dans une solution contenant 130 ml d'acide chlorhydrique à 37%, 200 ml d'isopropanol et 200 ml d'éthanol absolue. Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le solide est filtré, lavé à l'isopropanol puis à l'éther éthylique et séché sous vide à 50°C en présence de potasse. On obtient ainsi 71 g (82%) de 1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-ylamine, dichlorhydrate (3) sous forme d'un solide blanc. Les spectres 1-H RMN et de masse sont conformes au produit (3).

▪ Analyse élémentaire (PM = 250.171 ; C₁₀H₁₅N₃.2HCl)

	% C	% H	% N	% Cl
<u>Théorie</u>	48.01	6.85	16.8	28.34
Trouvé	46.33	6.78	16.5	28.97

30

Exemple 7 : Synthèse du chlorhydrate de 1-(4-aminophényl)-pyrrolidin-3-ol

7,26 (d, J = 9 Hz, 2H) ; 7,08 (d, J = 9 Hz, 2H) ; 4,48 (m, 1H) ; 3,54 (m, 3H) ; 3,30 (m, 1H) ; 2,09 (m, 2H).

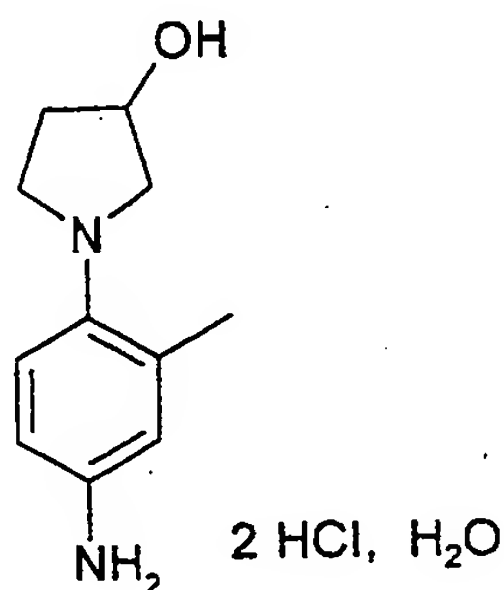
L'analyse élémentaire était la suivante :

5	%	C	H	N	O	Cl
	calculé	48,18	6,70	11,24	9,64	24,23
	trouvé	48,54	6,62	11,16	9	24,67

Le produit obtenu contient 1,7 molécules d'HCl et 0,5 molécule d'eau.

10

Exemple 8 : Synthèse du chlorhydrate de 1-(4-amino-2-méthylphényl)-pyrrolidin-3-ol



15

Etape n°1 : Préparation du 1-(4-nitro-2méthylphényl)-pyrrolidin-3-ol

Dans un tricol, on a introduit 2,4 g de 1-fluoro-2-méthyl-4-nitrobenzène (0.0155 mol), 1,3 g d'hydrogénocarbonate de sodium (0.0155 mol) et 15 ml d'un mélange dioxanne/eau (8/2). A ce mélange, on a ajouté rapidement 1,35 g de 3-pyrrolidinol (0.0155 mol) racémique. Le mélange hétérogène a été chauffé au reflux (87°C) pendant 24 heures. On a ensuite versé le mélange réactionnel dans de l'eau glacée ; on a obtenu un précipité orange que l'on a filtré et rincé à l'eau. Après séchage sous vide en présence de P₂O₅, 3,19 g d'un solide orange ont été obtenus (rendement 93%).

25

L'analyse RMN ¹H (DMSO d₆, 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante : 7,80 (m, 2H) ; 6,58 (m, 1H) ; 4,91 (d, J = 3,3 Hz, 1H) ; 4,25 (m, 1H) ; 3,60 (m, 2H) ; 3,41 (m, 1H) ; 3,18 ppm (m, 1H) ; 2,34 (s, 3H) ; 1,82 (m, 2H)

30

L'analyse élémentaire était la suivante :

	%	C	H	N	O
	calculé	59,45	6,35	12,60	21,60
	trouvé	58,91	6,40	12,20	21,42

35

Etape n°2 : Préparation du chlorhydrate de 1-(4-amino-2-méthylphényl)-pyrrolidin-3-ol

Le 1-(4-nitro-2-méthylphényl)-pyrrolidin-3-ol obtenu ci-dessus à l'étape précédente (2 g, 9,00 mmol) a été mis en suspension dans 40 ml d'éthanol absolu, 8 ml de cyclohexène et en présence de 1 g de palladium sur charbon humide. On a ensuite fait buller quelques minutes de l'argon dans le milieu réactionnel puis chauffé au reflux pendant 4 heures. Le mélange réactionnel a été filtré dans une fiole à vide contenant 100 ml d'éther diisopropylique, 50 ml d'isopropanol et 4 équivalents.

40

Etape n°2 : Préparation du chlorhydrate de 1-(4-amino-3-méthylphényl)-pyrrolidin-3-ol

Le 1-(4-nitro-3-méthylphényl)-pyrrolidin-3-ol obtenu ci-dessus à l'étape précédente (2 g, 9,00 mmol) a été mis en suspension dans 40 ml d'éthanol absolu, 8 ml de cyclohexène et en présence de 1 g de palladium sur charbon humide. On a ensuite fait buller quelques minutes de l'argon dans le milieu réactionnel puis chauffé au reflux pendant 4 heures. Le mélange réactionnel a été filtré dans une fiole à vide contenant 100 ml d'éther diisopropylique, 50 ml d'isopropanol et 4 équivalents d'éthanol chlorhydrique (6.2 ml) refroidit à -5°C . Filtration du précipité obtenu rapidement et séchage à l'étuve sous vide à 30°C . On a obtenu 1,93 g d'un solide légèrement rose avec un rendement de 94%.

L'analyse RMN ^1H (MeOH d_4 , 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante :

7,44 (m, 1H) ; 7,33 (m, 2H) ; 4,66 (m, 1H) ; 3,79 (m, 3H) ; 3,52 (m, 1H) ; 2,45 (s, 3H) ; 2,37 (m, 2H)

L'analyse élémentaire était la suivante :

	%	C	H	N	O	Cl
calculé		46,80	7,09	9,93	11,36	24,82
trouvé		47,49	6,95	9,66	11,32	24,56

Le produit obtenu contient 2 molécules d'HCl et 1 molécule d'eau.

25 EXEMPLES DE TEINTURE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes conformes à l'invention:

Exemples	1	2	3
(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-ylamine, dichlorhydrate	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
résorcine	3×10^{-3}		
1- β -hydroxyéthoxy-2,4-diaminobenzène		3×10^{-3}	
1-méthyl-4-amino phénol			3×10^{-3}
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralise qsp	100 g	100 g	100 g

Exemples	13	14	15	16
[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-dimethyl-amine, 2HCl	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
résorcine	3×10^{-3}	—	—	—
1- β -hydroxyéthoxy2,4-diaminobenzène	—	3×10^{-3}	—	—
1-méthyl-4-amino phénol	—	—	3×10^{-3}	—
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g	100 g	100 g
Exemples	17	18	19	20
1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-ylamine, 2HCl	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
résorcine	3×10^{-3}	—	—	—
1- β -hydroxyéthoxy2,4-diaminobenzène	—	3×10^{-3}	—	—
1-méthyl-4-amino phénol	—	—	3×10^{-3}	—
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g	100 g	100 g
Exemples	21	22	23	24
1-(4-aminophényl)-pyrrolidin-3-ol, 2HCl	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
résorcine	3×10^{-3}	—	—	—
1- β -hydroxyéthoxy2,4-diaminobenzène	—	3×10^{-3}	—	—
1-méthyl-4-amino phénol	—	—	3×10^{-3}	—
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralise qsp	100 g	100 g	100 g	100 g

Selon ce système, plus la valeur de L est élevée, plus la couleur est claire ou peu intense. Inversement, plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée ou très intense.

Exemples	Cheveux blancs naturels		
	L*	a*	b*
Ex. 1	35,2	3,8	6,1
Ex. 2	23,8	-1,9	-8,3
Ex. 3	25,4	4,8	-10,45
Ex. 4	33,5	0,4	-4,9
Ex. 5	26,2	-3,3	-11,5
Ex. 6	29,5	-0,5	-13,3
Ex. 7	48,2	2,6	6,8
Ex. 8	28,2	4,0	0,3
Ex. 9	22,2	2,1	-13,3
Ex. 10	20,1	3,5	-8,0
Ex. 11	31,3	3,9	1,2
Ex. 12	23,2	0,06	-13,05
Ex. 13	37,35	5,4	5,6
Ex. 14	26,0	0,01	-11,8
Ex. 15	34,6	8,0	-6,3
Ex. 16	49,2	2,5	8,75
Ex. 17	29,9	5,45	3,4
Ex. 18	22,1	2,22	-12,8
Ex. 19	24,1	8,1	-9,7

Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

5

EXEMPLE	NUANCE SUR CHEVEUX NATURELS
25	Bleu
26	Blond irisé violacé cendré
27	Bleu clair cendré
28	Beige cendré très légèrement doré
29	Bleu légèrement mat
30	Gris cendré légèrement doré

radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂.

- 5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I), R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, ou 3-hydroxyéthoxy.

10

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que dans la formule (I), R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, ou 2-hydroxyéthoxy.

15

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que dans la formule (I), R₂ représente un radical hydroxyle ; un radical amino ; un groupement -OR₃ dans lequel R₃ représente un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂ ; un radical méthylcarbonyle ; un groupement -

20

- NR₄R₅ dans lequel R₄ et R₅ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂.

25

5. Composition selon la revendication 4 dans laquelle R₂ représente un radical hydroxyle, acétoxy, amino, méthylamino, diméthylamino, ou 2-hydroxyéthylamino.

30

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I) sont choisis parmi la N-(4-aminophényl)-3-hydroxy-pyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-éthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthoxyphényl)-3-hydroxy-pyrrolidine, la N-(4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1,2-dihydroxy-éthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-méthyl-phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-éthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-méthoxyphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-(2-hydroxy-éthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1,2-

35

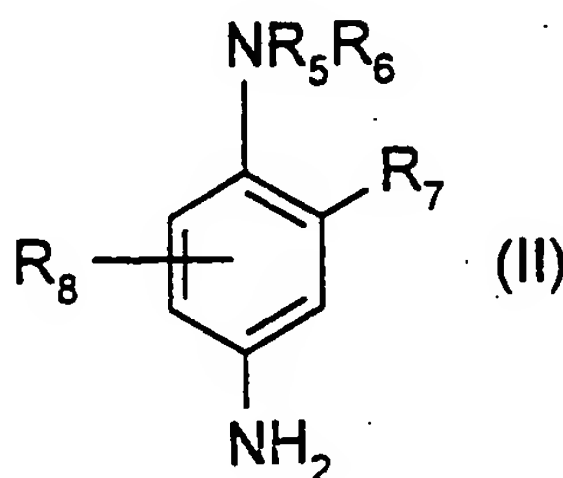
10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

11. Composition selon la revendication 8 à 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines différentes des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 5, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

14. Composition selon la revendication 13 dans laquelle la base additionnelle est choisie parmi les bases d'oxydation hétérocycliques, les bases doubles, les paraaminophénols substitués, les orthoaminophénols, les dérivés de paraphénylènediamine de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_5 , R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R_5 , R_6 , R_7 et R_8 , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R_5 , R_6 , R_7 et R_8 représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou $-\text{CO}-\text{O}-R_{13}-D$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-R_{13}-D$ où R_{13} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;
- 10 A_1 et B_1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester.
- 15 A_1 , R_5 et R_7 peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A_1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_1 peut également désigner un groupement $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{T}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et T désigne :
- 20 a) un reste de glycol de formule : $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :
- $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
- où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique, ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;
- 25 b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
- c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent
- 30 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;
- d) un groupement uréylène de formule : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$;

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.
- 5 20. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 17 et un second compartiment renferme une composition oxydante.
- 10 21. Produit coloré résultant de l'oxydation d'au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 en présence d'au moins un agent oxydant, et éventuellement en présence d'au moins un coupleur et/ou d'au moins une base d'oxydation additionnelle.
-

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 septembre 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/68043 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/13

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/00745

(22) Date de dépôt international : 13 mars 2001 (13.03.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/03250

14 mars 2000 (14.03.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : VIDAL,
Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris
(FR). TERRANOVA, Eric [FR/FR]; 102, avenue de la
Bastide, F-06520 Magagnosc (FR). SABELLE, Stéphane
[FR/FR]; 5, rue de la Harpe, F-75005 Paris (FR).

(74) Mandataire : FEVRIER, Murielle; L'Oréal/D.P.I., 6, rue
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale:

7 mars 2002

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 01/68043 A3

(54) Title: DYEING COMPOSITIONS FOR KERATINOUS FIBRES CONTAINING PARAPHENYLENEDIAMINE DERIVA-
TIVES WITH PYRROLIDINYL GROUP

(54) Titre : COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DERIVES DE PARA-
PHENYLENEDIAMINE A GROUPEMENT PYRROLIDINYLE

(57) Abstract: The invention concerns novel dyeing compositions for keratinous fibres comprising at least a paraphenylenediamine
derivative with pyrrolidinyl group as oxidation base, a dyeing method and a dyeing kit using said composition.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant
au moins un dérivé de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle à titre de base d'oxydation, un procédé de teinture et un
kit de teinture mettant en oeuvre cette composition.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/FR 01/00745

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 962 452 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 8 December 1999 (1999-12-08) cited in the application page 3, line 17-45 page 4, line 47-50 page 7, line 48-51</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-21
A	<p>US 5 876 464 A (PAN YUH-GUO ET AL) 2 March 1999 (1999-03-02) claim 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-21
A	<p>DE 42 41 532 A (AGFA GEVAERT AG) 16 June 1994 (1994-06-16) cited in the application figure F1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 01/00745

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 septembre 1999 (1999-09-30) & JP 11 158048 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 15 juin 1999 (1999-06-15) cité dans la demande abrégé	1-4, 16, 18, 20, 21
X	& JP 11 158048 A 15 juin 1999 (1999-06-15) cité dans la demande figure A1	
A	US 5 851 237 A (ANDERSON JAMES S ET AL) 22 décembre 1998 (1998-12-22) le document en entier	1-21

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 septembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/09/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema Internationale No

PCT/FR 01/00745

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 11158048 A	15-06-1999	AUCUN	
US 5851237 A	22-12-1998	EP 0891765 A	20-01-1999
EP 0962452 A	08-12-1999	US 5993491 A	30-11-1999
		JP 11349564 A	21-12-1999
US 5876464 A	02-03-1999	EP 0937713 A	25-08-1999
		JP 11269143 A	05-10-1999
DE 4241532 A	16-06-1994	AUCUN	